

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-267517

(43)Date of publication of application : 28.11.1991

(51)Int.Cl.

F01N 3/20

G01N 27/12

(21)Application number : 02-067596

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.1990

(72)Inventor : HAYAKAWA NOBUHIRO

KAWAI TAKASHI

YAMADA TETSUMASA

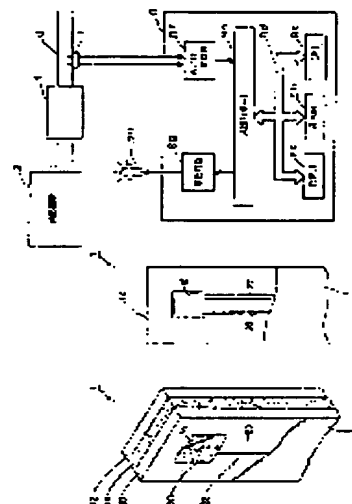
ITO YASUO

ABE CHIKASANE

(54) CATALYST DETERIORATION DETECTING SENSOR**(57)Abstract:**

PURPOSE: To properly detect the deterioration of catalyst by detecting the output difference between the first temperature detecting section which is provided with a catalytic layer and the second temperature detecting section which is not provided with a catalytic layer or provided with a catalytic layer of low catalytic ability.

CONSTITUTION: A catalyst deterioration detecting sensor 1 is installed to the down stream side exhaust pipe 6 of the three-way catalytic converter 4 of an internal-combustion engine 2, whose output is input in an ECU 8 and processed. The catalyst deterioration detecting sensor 1 comprises two ceramic substrates 10 and 12, thermistors 14 and 16 formed outside the substrates 10 and 12, and intermediate heat insulation layer 18 formed between the substrates 10 and 12. On the surface of the first thermistor 14, a catalytic layer 20 is formed. The deterioration of the three-way catalytic converter 4 can be detected accurately by simple constitution according to the temperature difference determined by the ECU 8 based on the output signal of both thermistors 14 and 16.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平3-267517

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)11月28日

F 01 N 3/20
G 01 N 27/12C 7910-3G
A 8310-2J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑬ 発明の名称 触媒劣化検知センサ

⑭ 特 願 平2-67596

⑮ 出 願 平2(1990)3月16日

⑯ 発 明 者 早 川 暢 博 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑯ 発 明 者 川 合 尊 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑯ 発 明 者 山 田 哲 正 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑯ 発 明 者 伊 藤 康 生 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑰ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
⑱ 代 理 人 弁理士 足 立 勉
最終頁に続く

明細書

1 発明の名称

触媒劣化検知センサ

2 特許請求の範囲

1 燃焼反応ガスの反応を促進する触媒の下流側に配置されて、該触媒の劣化を検知する触媒劣化検知センサであって、

上記ガス中の成分の反応を促進する触媒層を備えた第1の温度検出部と、

上記触媒層を備えない或は上記第1の温度検出部より触媒能力の低い触媒層を備えた第2の温度検出部と、

上記第1の温度検出部と第2の温度検出部との出力の差を検出する出力差検出部と、

を備えたことを特徴とする触媒劣化検知センサ。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、例えば、内燃機関の排ガスの浄化用触媒コンバータ(三元触媒)の下流に取り付けられて、三元触媒の機能状態(劣化状態)を検知す

る触媒劣化検知センサに関する。

[従来技術]

従来より、燃焼反応ガスの反応を促進するために、三元触媒等の触媒が使用されており、この触媒の活性能力の変化を検出するセンサとして触媒劣化検知センサが知られている。

上記三元触媒は、内燃機関の下流側に取り付けられて排ガスの浄化を行うものであり、また触媒劣化検知センサは、三元触媒の下流側に配置されて、三元触媒の活性能力の劣化の程度を測定するものである。この触媒劣化検知センサとしては、例えばガスが接触した場合に電気抵抗が変化する感ガス性の金属酸化物を用いた空燃比センサが使用されている。

つまり、三元触媒が正常な場合には、内燃機関から排出された未燃ガス等が触媒で十分に平衡化されるが、触媒が劣化している場合には、排ガスが三元触媒で十分に平衡化されずそのまま排出されるので、排ガスの空燃比が理論空燃比点からずれてしまう。従って、この空燃比のずれを上記空

燃比センサを用いて検出し、それに基づいて、触媒の劣化の程度を検出するものが提案されていた。
 [発明が解決しようとする課題]

しかしながら、この様に触媒の劣化を検知するためには、複雑な構造の空燃比センサを使用しなければならず、コストが高く故障が発生する可能性が高いという問題があり、従来より簡単な機構で、好適に触媒の状態のチェックを行うことができる手段の開発が望まれていた。

本発明は、三元触媒等の触媒の劣化を好適に検出できる触媒劣化検知センサを提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

かかる課題を解決するための本発明は第1図に例示する様に、

燃焼反応ガスの反応を促進する触媒の下流側に配置されて、該触媒の劣化を検知する触媒劣化検知センサであって、

上記ガス中の成分の反応を促進する触媒層を備えた第1の温度検出部M1と、

出部の触媒層との触媒の能力に差を持たせる手段としては、各々の触媒層に触媒能力の異なる種類の違う触媒を使用してもよく、或は担持する触媒量を違えてもよい。

[作用]

本発明の触媒劣化検知センサは、燃焼反応ガスの反応を促進する触媒（例えば三元触媒）の下流側に配置されて、この三元触媒等の劣化を検知する触媒劣化検知センサである。

そして、例えば第1図に示すように、第1の温度検出部M1の触媒層によって、ガス中の成分の反応を促進し、その時の温度を第1の温度検出部M1により検出して出力する。一方、第2の温度検出部M2は、触媒層を備えていないか、或は触媒層を備えていたとしても第1の温度検出部M1の触媒層より触媒能力は低いので、第1の温度検出部M1より低い温度を出力する。そして、出力差検出手段M3によって、第1の温度検出手段M1の出力と第2の温度検出手段M3との出力との差を比較する。よって、この出力の差に基づいて、

上記触媒層を備えない或は上記第1の温度検出部より触媒能力の低い触媒層を備えた第2の温度検出部M2と、

上記第1の温度検出部と第2の温度検出部との出力の差を検出する出力差検出部M3と、

を備えたことを特徴とする触媒劣化検知センサを要旨とする。

ここで、上記第1の温度検出部や第2の温度検出部としては、周知のサーミスタや熱電対等を使用することが望ましいが、他の温度センサを使用してもよい。

また、上記触媒層に担持する触媒としては、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、金、銀等の貴金属触媒のいずれか、或はそれらの合金等を使用できる。更に第1の温度検出部の触媒層に担持する触媒の量は、10~20重量%が好適である。また、触媒を担持する層の素材としては、アルミナ、ムライト、スピネル等のセラミックスを使用することができる。

尚、第1の温度検出部の触媒層と第2の温度検

ガス反応の度合を検知し、それによって、三元触媒等の劣化を検知することが可能となる。

つまり、第2図(A)に示すように、例えば内燃機関の三元触媒からの排ガス中に、未燃ガスが含まれていない場合、つまり三元触媒が正常な場合には、第1の温度検出部M1の触媒層の触媒能力が高くても、排ガス中に触媒によって反応するガスがないので、第1の温度検出部で検出される温度は排ガスの温度となる。また、第2の温度検出部M2で検出される温度も、同様に排ガスの温度となり両温度検出部で検出される温度にはそれほど差はないことになる。

それに対して、第2図(B)に示す様に、内燃機関の三元触媒からの排ガス中に、未燃ガスが多く含まれている場合、つまり三元触媒が劣化している場合には、第1の温度検出部M1の触媒層の触媒能力が高いので、この触媒層によって平衡化反応が促進されて第1の温度検出部で検出される温度は高くなるが、第2の温度検出部M2で検出される温度は、反応があまり進まないでそれほ

ど高くはなく、それによって温度差 ΔT が生ずる。従って、この温度差 ΔT を検出することによって、三元触媒の劣化の程度を検出することが可能となる。

【実施例】

以下本発明の触媒劣化検知センサの各実施例を図面を用いて説明する。

まず、本発明の第1実施例の触媒劣化検知センサ1を、第3図及び第4図に基づいて説明するが、本実施例では第1及び第2の温度検出部として、サーミスタを使用している。尚、第4図(A)は触媒劣化検知センサ1の一方の面を示し、第4図(B)はその反対側の面(裏面)を示している。

第3図に示すように、触媒劣化検知センサ1は内燃機関2の三元触媒4の下流側の排気管6に取り付けられたものであり、その出力は電子制御装置(ECU)8に入力されて処理される。

上記触媒劣化検知センサ1は、第4図に示すように、厚さ0.4mmの2枚のセラミックス基板10、12上に、各々第1のサーミスタ14と第2

のサーミスタ16とが、各基板10、12の外側に形成され、両基板10、12の間に厚さ0.3mmのアルミナからなる中間断熱層18が形成されている。

上記第1のサーミスタ(第4図(A))14は、周囲温度によって素子の温度抵抗が変化するものであり、本実施例ではNi、Mn、Co、Fe等の遷移金属の酸化物からなる温度が上昇すると抵抗が減少する周知のNTCサーミスタを採用した。そして、この第1のサーミスタ14の表面には、触媒として白金を15重量%担持した厚さ20 μ mの触媒層20が形成され、また第1のサーミスタ14からは一対の第1及び第2の電極線22、23が伸び、更にこの両電極線22、23を覆って絶縁層25が形成されている。

一方、上記第1のサーミスタ14と反対側に形成された第2のサーミスタ(第4図(B))16は、第1のサーミスタ14と同様なNTCサーミスタであるが、その表面に触媒層20が形成されていない点が大きく異なる。そして、第2のサー

ミスタ16から一対の第3及び第4の電極線26、27が伸び、この両電極線26、27を覆って絶縁層28が形成されている。

上述した触媒劣化検知センサ1の第1及び第2のサーミスタ14、16の出力が入力されるECU8は、第3図に示すように、周知のCPU8a、RAM8b、ROM8cを中心に論理演算回路として構成され、コモンバス8dを介して入出力ポート8eに接続されている。上記第1及び第2のサーミスタ14、16はA/D変換器8fを介して入出力ポート8eに接続され、更にこの入出力ポート8eには、駆動回路8gを介して、三元触媒4の劣化を報知するチェックランプ29が接続されている。

次に、上記触媒劣化検知センサ1の製造方法を説明する。

① アルミナ90重量%からなる材料を、スラリーとし、ドクターブレード法により基板用グリーンシートを形成し、またアルミナ80重量%からなる材料を用いて、断熱層用グリーンシートを

ドクターブレード法により形成する。

② 更に、NiO、Fe₂O₃等遷移金属酸化物粉末及びAl₂O₃等からなる酸化物粉末90重量%からなる材料を用いて、第1及び第2のサーミスタ14、16となる素子用ペーストを製造し、また白金粉末85重量%からなる材料を用いて、電極用ペーストを製造する。

③ 次に、上記②で調製した電極用ペーストを用い、各々の基板用グリーンシート上に、厚膜印刷により一対の平行な電極パターンを形成する。

④ 更に、上記素子用ペーストを用い、この一対の電極パターンの一方の端部同志をつなぐ様に、厚膜印刷により両電極パターンの端部を覆って、サーミスタのパターンを形成する。

⑤ そして、上記パターンを形成した基板用グリーンシート及び断熱層用グリーンシートを積層熱圧着して積層体し、この積層体を1450℃で大気とほぼ同一雰囲気にて1時間焼成する。

⑥ また、アルミナ80重量%からなる材料を用いて、触媒を担持するベースとなる触媒層用ベ

ースト調製し、この触媒層用ペーストを、第1のサーミスタ14の表面全体にわたって40 μ mの厚さで厚膜塗布する。続いて、これを大気中で1200℃で1時間焼成する。

⑦ 次に、この触媒層20のベースに、貴金属触媒を担持するが、まず、触媒層20のベースに1cc中に白金200mg、ロジウム20mgを含有する塩化白金酸及びロジウム酸水溶液を、2.0 μ l（ベースに対して約5mol）滴下含浸させる。そして、大気中で200℃にて2時間乾燥させた後に、水素炉中で700℃で2時間に渡り熱分解し、触媒層20表面に白金及びロジウムを析出させ、触媒層20への触媒担持を終了する。

尚、上記触媒担持の工程は、上述した以外に、触媒層のベースとなるアルミナ粉末と貴金属触媒とを混練しても良いし、また、アルミナ粉末に触媒水溶液を含浸させ、熱処理しても良く、方法は特に限定しない。

また、上記触媒層20に、 Al_2O_3 からなる保護層を形成してもよい。

スタ14には触媒層20が形成されているので、この触媒層20によって未燃ガスの平衡化が促進され、それにもなう反応熱によって温度が上昇する。従って、その温度を示す第1のサーミスタ14の出力信号がECU8に入力される（ステップ100）。一方、第2のサーミスタ16には、触媒層20が形成されていないので平衡化が促進されない。よって、温度は排ガスの温度以上に上昇しないので、第1のサーミスタ14より低い温度を示す出力信号がECU8に入力される（ステップ110）。

そして、上記両サーミスタ14、16の出力信号が入力されたECU8では、上記両出力信号の差、つまり温度差 ΔT を求め（ステップ120）、第1のサーミスタ14の示す温度が、第2のサーミスタ16の示す温度より所定値 ΔT_0 （例えば50℃）以上であるか否か、即ち温度差 ΔT が所定値 ΔT_0 以上であるか否かを判定する（ステップ130）。

ここで、温度差 ΔT が所定値 ΔT_0 以上であると

以上の①～⑦の工程を経て本実施例の触媒劣化検知センサ1が完成する。

尚、上述した③～⑤の製造工程以外にも、次のような製造工程を採用してもよい。

各基板用グリーンシート上に、上記一対の電極パターンを印刷し、乾燥してから1450℃～1500℃にて1時間大気中で焼成する。この焼成後、一対の電極パターンの端部にサーミスタのパターンを印刷し、乾燥した後に、1300℃～1350℃にて大気中で1時間焼成する。

次に、上記の様に製造された触媒劣化検知センサ1の動作を、第3図及び第5図に基づいて説明する。

まず、内燃機関2が作動すると、排ガスは三元触媒4に送られ、この三元触媒4で未燃ガスの平衡化が行われ、排ガスが浄化される。

そして、三元触媒4が劣化している場合には、排ガスは浄化が十分に行われないうまま三元触媒4から排出され、触媒劣化検知センサ1に到達する。

ここで、触媒劣化検知センサ1の第1のサーミ

スタ14は触媒層20が形成されているので、この触媒層20によって未燃ガスの平衡化が促進され、それにもなう反応熱によって温度が上昇する。従って、その温度を示す第1のサーミスタ14の出力信号がECU8に入力される（ステップ100）。一方、第2のサーミスタ16には、触媒層20が形成されていないので平衡化が促進されない。よって、温度は排ガスの温度以上に上昇しないので、第1のサーミスタ14より低い温度を示す出力信号がECU8に入力される（ステップ110）。

そして、上記両サーミスタ14、16の出力信号が入力されたECU8では、上記両出力信号の差、つまり温度差 ΔT を求め（ステップ120）、第1のサーミスタ14の示す温度が、第2のサーミスタ16の示す温度より所定値 ΔT_0 （例えば50℃）以上であるか否か、即ち温度差 ΔT が所定値 ΔT_0 以上であるか否かを判定する（ステップ130）。

ここで、温度差 ΔT が所定値 ΔT_0 以上であると判定されると、三元触媒4が劣化しているとみなされて、三元触媒4の劣化を報知するチェックランプ29を点灯し（ステップ140）、一方、温度差 ΔT が所定値 ΔT_0 未満であると判定されると、三元触媒4は正常であると判断されて一旦本処理を終了する。

この様に本実施例では、触媒層20を設けた第1のサーミスタ14と、触媒層20を設けない第2のサーミスタ16を用い、その両サーミスタ14、16の出力信号に基づいて求められる温度差 ΔT に応じて、簡単な構成で的確に三元触媒4の劣化を検出することができるという顕著な効果を奏する。

尚、上記第1の実施例において、第2のサーミスタ16の表面に、第1のサーミスタ14の触媒層20よりも触媒能力が低い、即ち極わずかの触媒を担持した触媒層（図示せず）を形成したものを製造した。この場合にも、第1実施例とほぼ同様に温度差 $\Delta T'$ が検出でき、三元触媒4の劣化を検出することができる。

次に、第2実施例の触媒劣化検知センサ30について、第6図に基づいて説明する。

図に示すように、第2実施例の触媒劣化検知センサ30は、セラミックスからなる中間断熱層を用いるのではなく、セラミックス基板31、32の間に空間33を設ける点が、第1実施例と大きく異なる点である。

即ち、触媒層34を備えた第1のサーミスタ35を形成したセラミックス基板31と、触媒層を備えない第2のサーミスタ36を形成したセラミックス基板32との間隔を0.1~0.2mmあけた以外は、上述した第1実施例の触媒劣化検知センサ1とほぼ同様である。尚、電極線37~40の表面にはそれぞれ絶縁層41、42が形成してある。

この第2の実施例においても、第1実施例と同様に、好適に三元触媒4の劣化を検出することができる。尚、第2実施例の触媒劣化検知センサ30を製造する場合には、上述した第1実施例の製造方法を適用できる。

ついで、第8図に基づいて説明する。

図に示すように、第4実施例の触媒劣化検知センサ70は、4つ穴碍管71に、一對のサーモカップル72、73を対向配置したものである。

即ち、4つ穴碍管71の二対の貫通孔74~77に、各々サーモカップル72、73を差込み、一方のサーモカップル72には触媒を担持した触媒層78を形成するとともに、他方のサーモカップル79には触媒を担持しない絶縁層79を形成したものである。

この様に、サーモカップル72、73を使用した場合にも、良好な触媒劣化検知センサ70を製造できる。

以上本発明の実施例について説明したが、本発明はこの様な実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施できることは勿論である。

例えば、サーミスタやサーモカップル以外にも、白金温度センサ等の各種の温度センサに適用できる。また、用途も、触媒劣化検知センサ以外にも

次に、第3実施例の触媒劣化検知センサ50について、第7図に基づいて説明する。

図に示すように、第3実施例の触媒劣化検知センサ50は、4つ穴碍管51に一對のペレット状サーミスタ52、53を対向配置したものである。

即ち、4つ穴碍管51の一對の貫通孔54、55をつなぐように溝部56を形成し、その溝部56にペレット状サーミスタ53を嵌め込んでセラミックペースト58を用いて固定する。それとともにサーミスタ53から伸びる電極線59、60を各々貫通孔54、55に通す。そして、もう一方のサーミスタ52も同様に溝部62に固定し、このサーミスタ52の表面にのみ触媒層63を形成する。

この触媒劣化検知センサ50は、4つ穴碍管51の溝部56、62にサーミスタ52、53を差込み、触媒層63を形成するだけでよいので、製造が非常に簡単でしかも頑丈であるという利点がある。

次に、第4実施例の触媒劣化検知センサ70に

ガス反応の程度を検知する各種のガスセンサとして使用できる。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の触媒劣化検知センサは、触媒層を備えた第1の温度検出部と、触媒層を備えない或は第1の温度検出部より触媒能力の低い触媒層を備えた第2の温度検出部とを備え、第1の温度検出部と第2の温度検出部との出力の差を検出するものである。従って、その出力の差に基づいて、容易に未燃ガス等のガス反応の程度を検知して、触媒の劣化を検出することができる。また、その構造が単純であるので、製造が容易で故障が少なく耐久性に富むものとなる。

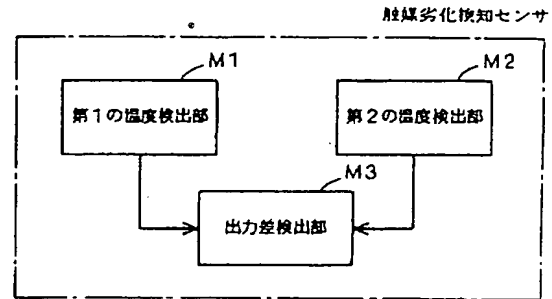
4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の基本的構成の例示図、第2図は本発明の原理を説明するグラフ、第3図は触媒劣化検知センサ周辺の装置構成を示す説明図、第4図(A)は第1実施例の触媒劣化検知センサを一部破断して示す斜視図、第4図(B)はその裏面を一部破断して示す説明図、第5図は触媒劣化

検知センサの出力の処理を示すフローチャート、
第6図(A)は第2実施例の触媒劣化検知センサ
を一部破断して示す斜視図、第6図(B)はその
裏面を一部破断して示す説明図、第7図(A)は
第3実施例の触媒劣化検知センサの分解斜視図、
第7図(B)はその断面図、第8図は第4実施例
の触媒劣化検知センサを示す斜視図である。

図面その1

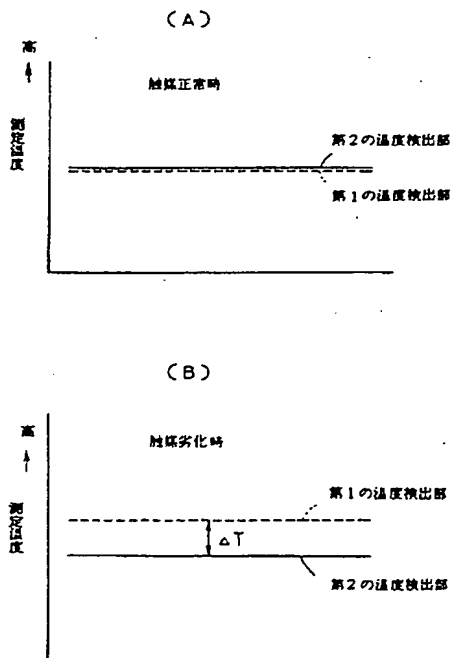
第1図



- M1…第1の温度検出部
M2…第2の温度検出部
M3…出力差検出部
1, 30, 50, 70…触媒劣化検知センサ
4…三元触媒
14, 16, 35, 36, 52, 53
…サーミスタ
20, 34, 63, 78…触媒層
72, 73…サーモカップル
代理人 弁理士 足立 勉

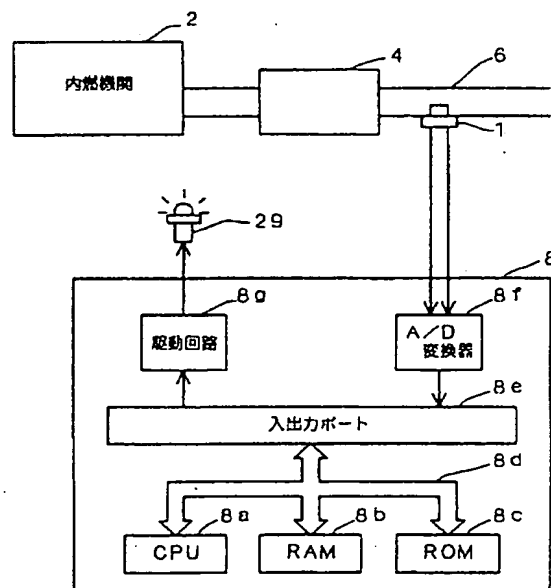
第2図

図面その2



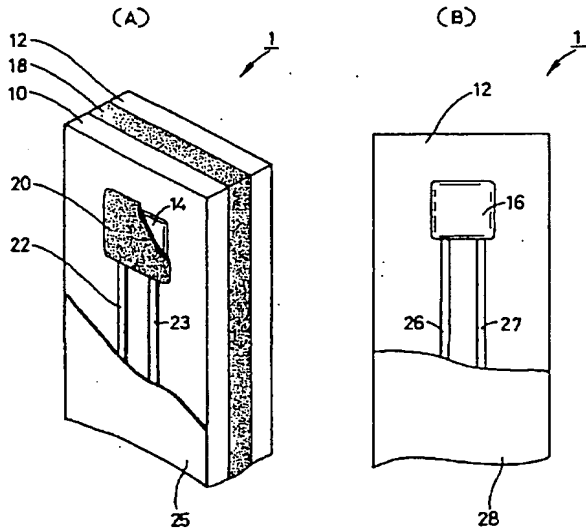
第3図

図面その3



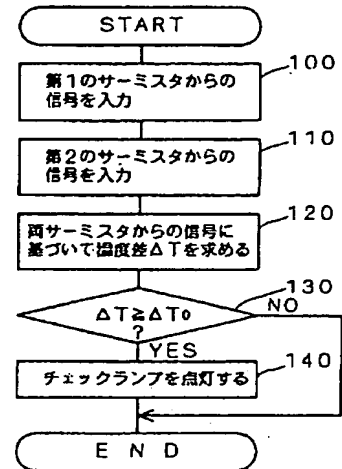
図面その4

第4図



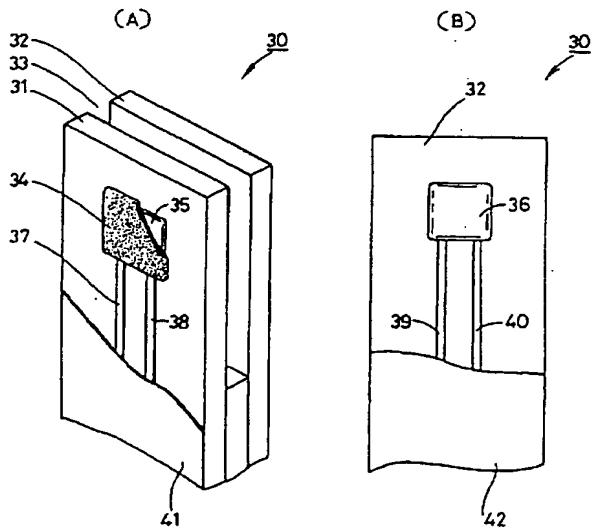
図面その5

第5図



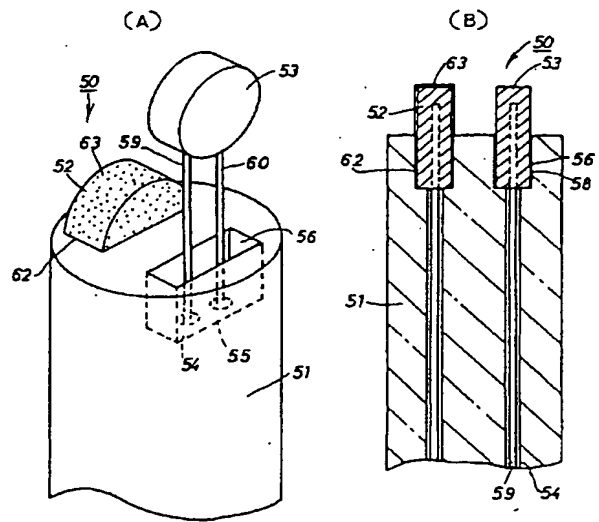
図面その6

第6図



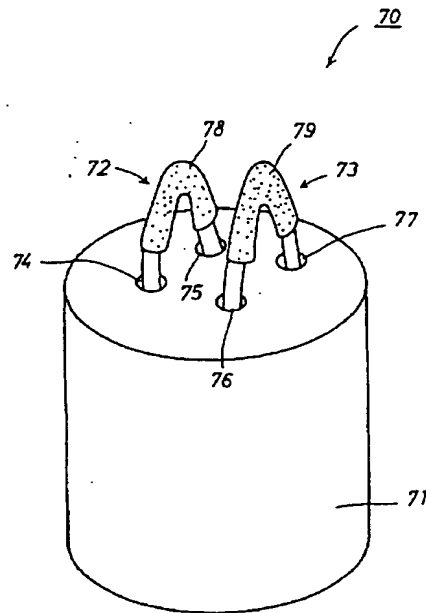
図面その7

第7図



図面その8
後図面なし

第8図



第1頁の続き

⑦発明者 安部

親 札

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式
会社内